

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017708

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C08L 1/26
H01M 6/18
H01M 10/40
// C08F290/02
C08G 18/64
C08G 18/81
C08L 33/20

(21)Application number : 08-173866

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1996

(72)Inventor : TAKIYAMA EIICHIRO
MATSUI FUMIO
OGIWARA KAZUE

(54) COMPOSITION CAPABLE OF FORMING SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of forming a handleable gel electrolyte, even when containing a large amount of a solvent, compatible with lithium compounds, not depositing a lithium electrolyte dissolved in a solvent, capable of forming a crosslinked structure and capable of forming a soiled electrolyte.

SOLUTION: This composition capable of forming a solid electrolyte comprises 100 pts.wt. of an unsaturated cellulose derivative obtained by reacting 1 mole of the residual hydroxyl group of a cellulose ester derivative with 0.01-1 mole of the isocyanate group of an unsaturated monoisocyanate, 10-100 pts.wt. of (meth)acrylonitrile, a lithium compound in an amount of 1-50 pts.wt. per 100 pts.wt. of the total amount of the unsaturated cellulose derivative and the (meth)acrylonitrile, and 10-1000 pts.wt. of a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17708

(43)公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/26	LAN		C 0 8 L 1/26	LAN
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	E
10/40			10/40	B
// C 0 8 F 290/02	MRM		C 0 8 F 290/02	MRM
C 0 8 G 18/64	NER		C 0 8 G 18/64	NER
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-173866

(22)出願日 平成8年(1996) 7月3日

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 滝山 栄一郎

神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

(72)発明者 松井 二三雄

神奈川県横浜市金沢区並木1-16-2-503

(72)発明者 荻原 和重

群馬県佐波郡赤堀村間野谷608-2

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 固体電解質が形成可能な組成物

(57)【要約】

【課題】 (1)多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲル電解質となり；(2)リチウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したリチウム電解質を析出させず；

(3)架橋構造の形成が可能である；固体電解質が形成可能な組成物の提供。

【解決手段】 (a)セルロースエステル誘導体の残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる不飽和セルロース誘導体100重量部に対し、

(b)アクリロニトリルを10~1000重量部を配合し、さらに(c)不飽和セルロース誘導体とアクリロニトリルとの合計100重量部に対して、リチウム化合物を1~50重量部、および(d)溶剤を10~1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) セルロースエステル誘導体の残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる不飽和セルロース誘導体100重量部に対し、

(b) (メタ) アクリロニトリルを10モル%以上含むモノマー成分10~1000重量部を配合し、さらに

(c) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を1~50重量部、および

(d) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を10~1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項2】 (a) 不飽和セルロース誘導体100重量部に対し、(b) モノマー成分が100~300重量部を配合し、さらに(c) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を3~20重量部、および(d) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を100~800重量部を配合してなる請求項1に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項3】 セルロース誘導体がアセチルセルロースである請求項1に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項4】 セルロース誘導体がセルロース・アセテート・ブチレートである請求項1に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項5】 セルロース誘導体がセルロース・アセテート・プロピオネートである請求項1に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項6】 セルロースエステル誘導体の残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.1~0.5モルを反応させて得られる不飽和セルロース誘導体を使用される請求項1ないし5のいずれか1項に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項7】 リチウム化合物が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 および LiCF_3SO_3 からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主としてフィルム電池に利用できる固体電解質が形成可能な組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】 従来、固体電解質として、ポリエチレングリコール成分を有するポリマーを得る試み

が盛んに行われている。例えば、ポリエチレングリコール自体や、ポリエチレングリコール成分を有するモノマーあるいはウレタン化ポリマーを、重合または重付加等により高分子量化させることにより、機械的物性を向上させ、反面、結晶化に伴う導電性の低下をも防止し、実用性のあるポリマーを得ようとしている。

【0003】 しかしながら、ポリエチレングリコール類を一成分とするポリマー類は、本質的に水溶性あるいは親水性であって、リチウム電池に要求される非水系化レベルの含水量とすることが著しく困難である上、得られるポリマーのフィルム強度は、非結晶性を前提とする限り、低いものにならざるを得ない。

【0004】 加えて、ポリエチレングリコール成分は、粘着性、接着性に乏しいので、電極との接触に工夫が必要とされる。

【0005】 この他にも、最近ゴム質ポリマー同士のブレンド系に、リチウム化合物を溶解した溶剤溶液を含浸させて固体電解質を得る方法も提案されている。

【0006】 本発明者らは、良好なイオン導電性を有する固体電解質について検討を重ねてきたが、単にポリマーとリチウム化合物との併用では、目的とする導電性を得ることは困難であり、架橋ポリマーにイオンのキャリアとなる溶剤を含浸させた、いわゆるゲル状の電解質（以下、ゲル電解質と略称する）でなければ目的を達成することが難しいことを知るに至った。この場合、フィルムの取り扱い上、ゲルの強度をできる限り強くしながら、しかも多量の溶剤を含ませることが良好な導電性を得る上で必須なことも判明した。矛盾する両者の性質、すなわち多量の溶剤を含みながら極力ゲルの強度をあげることを両立させるためには、ゲルを構成するポリマーが大きな機械的強度を有していることが基本であって、その上にポリマーは網目の粗い架橋構造、すなわちポリマーの架橋間隔を広くして必要な架橋密度とし、加えて架橋部分も十分な強さをもっていることが必要であることも分かった。すなわちゲル電解質として要求されるポリマーの性質は、次のように要約される。

【0007】 (1) 多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲルを形成するポリマーであること。

(2) リチウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したリチウム電解質を析出させないこと。

(3) 架橋構造の形成が可能なこと。

【0008】 本発明は、上記のようなゲル電解質に要求されるポリマーの性質を十分に満たす固体電解質が形成可能な組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、不飽和セルロース誘導体および特定組成のモノマー成分をグラフト共重合させるステップを導入することで上記目的を達成できることを見だし、本発明を完成することができた。なお、本発明に使用されるポリマー

10

20

30

40

50

は、いずれも高極性グループに属し、スチレン・ブタジエン共重合ゴムのような低極性ではない。

【0010】すなわち本発明は、(a) セルロースエステル誘導体の残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01～1モルを反応させて得られる不飽和セルロース誘導体100重量部に対し、(b) (メタ)アクリロニトリルを10モル%以上含むモノマー成分10～1000重量部を配合し、さらに(c) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を1～50重量部、および(d) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を10～1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0011】また本発明は、(a) 不飽和セルロース誘導体100重量部に対し、(b) モノマー成分が100～300重量部を配合し、さらに(c) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を3～20重量部、および(d) 前記不飽和セルロース誘導体と前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を100～800重量部を配合してなる前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0012】さらに本発明は、セルロース誘導体がアセチルセルロースである前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0013】さらにまた本発明は、セルロース誘導体がセルロース・アセテート・ブチレートである前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0014】また本発明は、セルロース誘導体がセルロース・アセテート・プロピオネートである前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0015】さらに本発明は、セルロースエステル誘導体の残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.1～0.5モルを反応させて得られる不飽和セルロース誘導体を使用される前記の記載の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0016】さらにまた本発明は、リチウム化合物が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 および LiCF_3SO_3 からなる群から選択された少なくとも1種である前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(不飽和セルロース誘導体) 本発明に用いられる不飽和セルロース誘導体は、セルロースエステル誘導体の残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01～1モルを反応させて得られるものである。

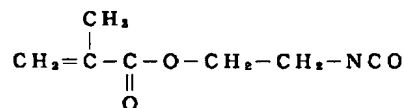
【0018】セルロースエステル誘導体としては、セルロースのグルコースヒドロキシル基のエステル化物であり、例えばアセチルセルロース、セルロース・アセテート・プロピオネート、セルロース・アセテート・ブチレート等が挙げられる。現在一般に市販されているセルロースエステル誘導体は、2置換体から3置換体の中間レベルのものであり、残存ヒドロキシル基は8～12モル%位とされる。例えばアセチルセルロースはトリアセテートタイプを除き、市販品が入手可能である。セルロース・アセテート・ブチレートは用途によってブチル化度が異なり、グルコースあたり3個のヒドロキシル基の0.8～2.4個がブチル基に、0.3～1.5個がアセチル基に置換され、ヒドロキシル基は0.2～0.3個程度残存し、同じくセルロース・アセテート・プロピオネートでは、グリコースあたり3個のヒドロキシル基の1.0～2.4個がプロピオニル基に、0.3～1.0個がアセチル基に置換され、ヒドロキシル基は0.2～0.3個程度残存しているものが市販されている。

【0019】セルロースエステル誘導体に不飽和基を導入する不飽和モノイソシアナートとしては、次の種類が挙げられる。

【0020】(イ) イソシアナート基と(メタ)アクリロイル基とを同一分子中に有する不飽和イソシアナート。例えば次式で示されるイソシアナートが挙げられる。

【0021】

【化1】

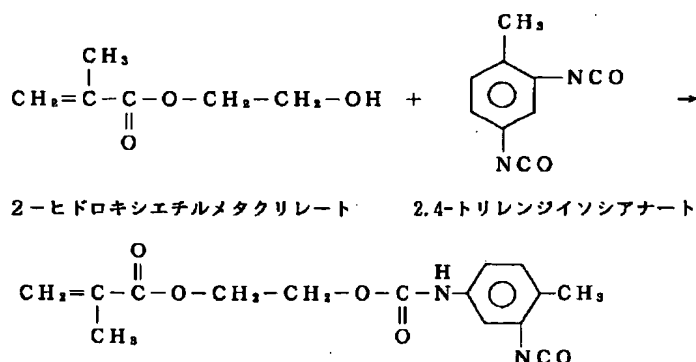


(イソシアナートエチルメタクリレート)

【0022】(ロ) ジイソシアナートのイソシアナート基と不飽和モノアルコールのヒドロキシル基との当量の反応生成物。例えば次式で示されるイソシアナートが挙げられる。

【0023】

【化2】



【0024】この場合、ジイソシアナートには2個のイソシアナート基の反応性の異なるタイプ、例えば2, 4-トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等が好適である。

【0025】セルロースエステル誘導体および不飽和イソシアナートの使用割合は、ヒドロキシル基1モルに対して、イソシアナート基0.01~1モル、好ましくは0.1~0.5モルがよい。0.01モル未満ではグラフトポリマーの形成が困難となる傾向があり、重合速度も低下することがある。また、架橋密度も低下して、ゲルとはならず可溶性ポリマーとなることがある。

【0026】セルロースエステル誘導体および不飽和イソシアナートの反応は、両者が溶解可能であり、且つリチウム化合物も溶解可能であり、さらに両者の活性基と反応性のないタイプに溶解して行われる。なお、この場合に使用される溶剤の使用量は、下記で説明する“リチウム化合物を溶解可能な溶剤”の一部分として考慮される。

【0027】(モノマー成分) 不飽和セルロース誘導体とグラフト共重合して架橋し、自らも架橋ポリマーの成分となるモノマー成分は、(メタ) アクリロニトリルが好適である。理由は必ずしも明らかではないが、ニトリル基とリチウム化合物のアニオン部分との溶媒和も考えられる。

【0028】モノマー成分の配合割合は、不飽和セルロース誘導体100重量部当たり10~1000重量部、好ましくは100~300重量部がよい。10重量部未満ではグラフト化が不十分で、不飽和セルロース誘導体の架橋構造ができず、溶剤を共存させたときにポリマーの溶解ないし弱いゲルにしかならない。逆に1000重量部を超えると、溶剤に溶解し難くなる傾向があり、強く取り扱いに優れたゲル電解質を形成させることが困難となる。

【0029】モノマー成分は、(メタ) アクリロニトリル単独でもよいが、導電性を損なわずに溶剤への溶解性を増加させるために、他のモノマーを共重合させることも可能である。この場合の(メタ) アクリロニトリルの

モル%は、少なくともモノマー成分に対して10モル%以上必要である。他のモノマーとしては、例えば(メタ) アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0030】(リチウム化合物) 本発明に用いるリチウム化合物は、とくに制限を加える必要はないが、導電性および溶剤に対する溶解性を考慮すると、実的には、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃等のリチウム化合物が挙げられる。

【0031】リチウム化合物の配合割合は、不飽和セルロース誘導体とモノマー成分との合計100重量部に対し、1~50重量部、好ましくは3~20重量部がよい。1重量部未満では導電性の発現が十分ではなく、逆に50重量部を超えて配合しても導電性は増加せず、かえって低下する場合がある。

【0032】(リチウム化合物を溶解可能な溶剤) さらに本発明においては、リチウム化合物を溶解し、ゲル電解質を形成させるためのリチウム化合物を溶解可能な溶剤(以下、単に溶剤ということがある)が必要である。好適に使用される溶剤の種類を以下に記載する。

【0033】(i) カーボネート類

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート；

(ii) エステル類

ギ酸メチル、γ-ブチロラクトン；

(iii) エーテル類

テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル；

(iv) 含窒素溶剤

アセトニトリル、ジメチルアセトアミド；および

(v) 含硫黄溶剤

スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド。

もちろんこれら相互の併用も可能である。

【0034】これら溶剤の配合割合は、不飽和セルロース誘導体およびモノマー成分の合計100重量部に対し、10～1000重量部、好ましくは100～800重量部がよい。10重量部未満では導電性の発現が不十分なものとなり、1000重量部を超えて配合してもフィルム強度を著しく弱めて実用性が損なわれる。

【0035】本発明の組成物の調製は、上記各成分を所定量で配合し、公知の混合手段で混合することにより簡単に行うことができる。

【0036】なお、不飽和セルロース誘導体およびモノマー成分のグラフト共重合は、リチウム化合物およびこれを溶解する溶剤とともに行うことができ、あるいは不飽和セルロース誘導体およびモノマー成分をグラフト共重合させ、得られたグラフト物を、リチウム化合物およびこれを溶解する溶剤に浸漬してゲル電解質を形成させてもよい。

【0037】モノマー成分を重合させるときは、ラジカル発生剤を共存させることができ、熱重合の場合には有機過酸化物、光開始剤あるいは光でゲル化させ、さらに加熱硬化するときなどの場合には、光反応開始剤と有機過酸化物との併用が好適である。有機過酸化物としては中温硬化型が便利であるが、低温分解型も利用でき、例えば過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。また、光開始剤としては、とくに制限されないが、市販のものをそのまま利用することができる。例えばジメチルベンジルケタール、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、アシロホスフィンオキシド等が一般的に用いられる。光源も紫外線のみではなく、可視光、近赤外光等のエネルギー線も利用でき、有機過酸化物との併用も光ゲル化-加熱硬化といった面から望ましいものとなる。

【0038】さらに本発明の組成物の実用化に当たっては、目的を損なわない範囲で各種の添加剤、補強材、フィラー、着色剤を必要に応じて併用できることは勿論である。

【0039】得られた本発明の組成物を例えばフィルム

の形状に成形するには、例えば所望の形状に合わせた型内で各成分を重合させるか、あるいはフィルム状に照射でゲル化させ、後に所望の形状とした後、加熱硬化させてもよい。

【0040】

【作用】本発明者らは、鋭意検討を重ねたところ、セルロースエステル誘導体および(メタ)アクリロニトリルのグラフト共重合体が、頗る強靱なポリマーであり、これに多量の溶剤およびリチウム化合物を共存させても取り扱い可能なゲル状フィルムを形成し、イオン導電性を示すことを見だし、本発明を完成することができた。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお、以下の例において、(メタ)アクリロニトリルおよびリチウム化合物を溶解可能な溶剤は、モレキュラーシーブを用いて水分量50ppm以下に脱水したものを用いた。

【0042】実施例1～5

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、アセチルセルロース(イーストマンケミカル社製、商品名CA-394)を200g、プロピレンカーボネート(三菱化学社製電池グレード)を400g仕込み、30～40℃に加熱溶解した後、不飽和イソシアナートとしてイソシアナートエチルメタクリレート(昭和電工社製、商品名MOI)6.5g、ジブチル錫ラウレート0.3gを加え、乾燥空气中60～65℃で3時間反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基は完全に消失したことが確認された。計算上はアセチルセルロース10分子に対して、1個の不飽和イソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリロニトリル200gを加えた。これを溶液(A)とした。表1に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃12時間重合した後、交流インピーダンス法(1MHz)で導電性を測定した。結果を併せて表1に示す。

【0043】

【表1】

10

20

30

40

表 1

(配合は重量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
溶液 (A)	100	100	100	100	100
プロピレンカーボネート	450	200	200	200	200
γ-ブチロラクトン	—	250	—	—	—
ジメチルケトン	—	—	250	—	—
アセトニトリル	—	—	—	250	—
スチレン	—	—	—	—	250
パーカドックス#16*	2	2	2	2	2
LiClO ₄	50	50	50	50	50
導電性** (s/cm)	4.1×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁴	7.2×10 ⁻⁴	6.9×10 ⁻⁴

注) * パーカドックス#16とは、化薬ヌーリー社製の商品名であり、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネートである。

** 硬化物の特性

フィルム厚み 0.54~0.62mm
 フィルム強度 940~1260g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”
 硬化条件 注型後、窒素気流中、60℃2時間、
 80℃12時間重合

【0044】実施例6~10

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、アセチルセルロース(イーストマンケミカル社製、商品名CA-394)を200g、プロピレンカーボネート(三菱化学社製電池グレード)を400g、不飽和イソシアナート(2,4-トリレンジイソシアナート1モルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1モルとの付加反応生成物)11g、ジブチル錫ラウレート0.1gを加え、65~70℃で5時間反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基は完全に消失したことが確認された。計算上はアセチルセルロース10分子、則ちグルコース10個

30 に対して、1個の不飽和イソシアナート基が反応したことになる。これにアクリロニトリル100gおよびアセトアセトキシエチルメタクリレート100gを加えた。これを溶液(B)とした。表2に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃12時間重合した後、交流インピーダンス法(1MHz)で導電性を測定した。結果を併せて表2に示す。

【0045】

【表2】

40

表 2

(配合は重量部)

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
溶液(B)	100	100	100	100	100
プロピオン酸	450	200	200	200	200
γ-ブチロラクトン	—	250	—	—	—
アクリロニトリル	—	—	250	—	—
アセトニトリル	—	—	—	250	—
スルホン	—	—	—	—	250
パーフルオロス16	2	2	2	2	2
LiBF ₄	55	55	55	55	55
導電性 (s/cm)	4.4×10 ⁻⁴	6.1×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴	7.9×10 ⁻⁴

注) フィルム厚み 0.52~0.64mm
 フィルム強度 690~1100g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0046】実施例11~15

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、セルロース・アセテート・プロピオネート（イーストマンケミカル社製、商品名CAP-482-0.5、これはプロピオニル基45重量%、アセチル基2.5重量%、ヒドロキシル基2.6重量%を有する）を200g、プロピレンカーボネート（三菱化学社製電池グレード）を400g仕込み、30~40℃に加温溶解した後、不飽和イソシアナートとしてイソシアナートエチルメタクリレート（昭和電工社製、商品名MOI）8.5g、ジブチル錫ラウレート0.3gを加え、乾燥空气中60~65℃で3時間

反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基は完全に消失したことが確認された。計算上はセルロース・アセテート・プロピオネート約10分子に対して、1個の不飽和イソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリロニトリル200gを加えた。これを溶液(C)とした。表3に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃12時間重合した後、交流インピーダンス法（1MHz）で導電性を測定した。結果を併せて表3に示す。

【0047】

【表3】

表 3

(配合は重量部)

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
溶液 (C)	100	100	100	100	100
プロピレンカーボネート	250	—	—	—	—
γ-ブチロラクトン	—	250	—	—	—
アセトキシエタン	—	—	250	—	—
アセトニトリル	—	—	—	250	—
スチレン	—	—	—	—	250
パーカフックス#16	2	2	2	2	2
LiClO ₄	35	35	35	35	35
導電性 (s/cm)	3.0×10 ⁻⁴	3.8×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	6.1×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻⁴

注) フィルム厚み 0.53~0.66mm
 フィルム強度 1190~1430g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0048】実施例16~20

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、セルロース・アセテート・プロピオネート（イーストマンケミカル社製、商品名CAP-482-2.0、これはプロピオニル基45重量%、アセチル基2.5重量%、ヒドロキシル基1.8重量%を有する）を200g、プロピレンカーボネート（三菱化学社製電池グレード）を400g仕込み、溶解し、不飽和イソシアナート（2,4-トリレンジイソシアナート1モルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1モルとの付加反応生成物）10g、ジブチル錫ラウレート0.1gを加え、65~70℃で5時間反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基

は完全に消失したことが確認された。計算上はセルロース・アセテート・プロピオネート約10分子に対して、1個の不飽和イソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリロニトリル100gおよびアセトアセトキシエチルメタクリレート100gを加えた。これを溶液(D)とした。表4に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃12時間重合した後、交流インピーダンス法（1MHz）で導電性を測定した。結果を併せて表4に示す。

【0049】

【表4】

表 4

(配合は重量部)

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
溶液(D)	100	100	100	100	100
プロピレンカーボネート	250	—	—	100	—
γ-ブチロラクトン	—	250	—	—	—
2-メチルテトラヒドロフラン	—	—	250	—	—
4-メチルジオキソラン	—	—	—	150	—
スルホラン	—	—	—	—	250
パーダックス#16	2	2	2	2	2
LiBF ₄	35	35	35	35	35
導電性 (s/cm)	2.2×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴

注) フィルム厚み 0.51~0.61mm
 フィルム強度 1090~1510g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0050】実施例21~25

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、セルロース・アセテート・ブチレート（イーストマンケミカル社製、商品名CAB-381-0.5、これはブチリル基38重量%、アセチル基13.5重量%、ヒドロキシル基1.3重量%を有する）を200g、プロピレンカーボネート（三菱化学社製電池グレード）を400g仕込み、30~40℃で溶解した後、不飽和イソシアナートとしてイソシアナートエチルメタクリレート（昭和電工社製、商品名MOI）10g、ジブチル錫ラウレート0.3gを加え、乾燥空气中60~65℃で3時間反応すると、赤外

分析の結果、遊離のイソシアナート基は完全に消失したことが確認された。計算上は、セルロース・アセテート・ブチレート約10分子に対して1個のイソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリロニトリル200gを加えた。これを溶液(E)とした。表5に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃12時間重合した後、交流インピーダンス法(1MHz)で導電性を測定した。結果を併せて表5に示す。

【0051】

【表5】

表 5

(配合は重量部)

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
溶液 (E)	100	100	100	100	100
プロピレンカーボネート	250	—	—	—	—
γ-ブチロラクトン	—	250	—	—	—
2-メチルテトラヒドロフラン	—	—	250	—	—
アセトニトリル	—	—	—	250	—
スルホン	—	—	—	—	250
パーダックス#16	2	2	2	2	2
LiClO ₄	35	35	35	35	35
導電性 (s/cm)	2.6×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻⁴

注) フィルム厚み 0.53~0.64mm
 フィルム強度 1030~1490g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0052】実施例26~30

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、セルロース・アセテート・ブチレート（イーストマンケミカル社製、商品名CAB-551-0.2、これはブチリル基52重量%、アセチル基2.0重量%、ヒドロキシル基1.8重量%を有する）を200g、プロピレンカーボネート

（三菱化学社製電池グレード）を400g仕込み、溶解し、不飽和イソシアナート（2,4-トリレンジイソシアナート1モルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1モルとの付加反応生成物）9g、ジブチル錫ラウレート0.1gを加え、65~70℃で5時間反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基は完全に

消失したことが確認された。計算上は、セルロース・アセテート・ブチレート約10分子に対して1個のイソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリロニトリル100gおよびアセトアセトキシエチルメタクリレート100gを加えた。これを溶液(F)とした。表6に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃12時間重合した後、交流インピーダンス法（1MHz）で導電性を測定した。結果を併せて表6に示す。

【0053】

【表6】

表 6

(配合は重量部)

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
溶液 (F)	100	100	100	100	100
プロピルケイネート	250	—	—	100	—
γ-ブチロラクトン	—	250	—	—	—
2-メチルテトラヒドロフラン	—	—	250	—	—
4-メチルテトラヒドロフラン	—	—	—	150	—
スルホラン	—	—	—	—	250
パーフルオロス#16	2	2	2	2	2
LiBF ₄	35	35	35	35	35
導電性 (s/cm)	3.1×10 ⁻⁴	3.9×10 ⁻⁴	5.2×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁴

注) フィルム厚み 0.50~0.63mm
 フィルム強度 960~1390g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、(1)多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲル電解質となり得；(2)リチ*

*ウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したりリチウム電解質を析出させず；(3)架橋構造の形成が可能である；固体電解質が形成可能な組成物が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08G 18/81

C08L 33/20

識別記号

NFN

LJJ

庁内整理番号

FI

C08G 18/81

C08L 33/20

技術表示箇所

NFN

LJJ